

مروری بر تاثیر فرایند آنیل بر خواص کامپوزیت‌های زمینه SiC-AYC

هادی دهقانی^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۱، ناصر احسانی^۱، محمدرضا اکبرپور^۲
^۱ دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ^۲ دانشگاه مراغه



* hadidehghani93@yahoo.com

مهندس هادی دهقان، نویسنده
اول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک
اشتر

چکیده: در حال حاضر، با توجه به پیشرفت سریع فناوری، تقاضا برای استفاده از مواد پیشرفته در صنایع مختلف در حال افزایش است. از میان این مواد، کاربید سیلیسیم (SiC) به علت ترکیب منحصر به فرد خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی است که کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارد. با این حال، متراکم نمودن این سرامیک به علت پیوند کوالانت و ضریب نفوذ در خود پایین حتی در دماها و فشارهای بالا هم بسیار مشکل است. ترکیب سه‌گانه Al_2O_3 - CaO - Y_2O_3 (AYC) از رایج‌ترین افزودنی‌هایی هستند که می‌توانند منجر به افزایش سینترپذیری و بهبود خواص SiC شوند. مشاهدات علمی نشان می‌دهد انجام عملیات آنیل روی کامپوزیت‌های SiC-AYC می‌تواند با به تأخیر انداختن استحاله فازی β -SiC به α -SiC از رشد دانه جلوگیری کرده و سبب بهبود خواص نهایی SiC شود. لذا در این مقاله تلاش شده است تا اثرات فرایند آنیل بر این دسته از کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: کاربید سیلیسیم؛ فرایند آنیل؛ $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ؛ سینترپذیری.

۱- مقدمه

کاربید سیلیسیم (SiC) یکی از مواد پیشرفته است که به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این امر به علت خواص مطلوب SiC بوده که منجر به کاربردهای گسترده آن شده است. خواص اصلی سرامیک‌های SiC شامل مدول الاستیک بالا، سختی و مقاومت پوششی بالا، مقاومت در برابر خوردگی خوب، هدایت حرارتی و نیز چگالی و ضریب انبساط حرارتی کم است [۹-۱]. کاربردهای وسیع آن نیز شامل اجزای موتور دیزل، توربین‌های گاز، مبدل‌های حرارتی صنعتی، سامانه‌های مبدل انرژی دما بالا، فیلترهای گاز داغ، کاربردهای ضد سایشی در اتمسفرهای مختلف، ایمپلنت‌های پزشکی و آینه‌های نوری است [۱۰، ۱۱]. با این حال متراکم نمودن SiC به علت پیوند کوالانت و ضریب نفوذ در خود پایین و نیز نیاز به دما و فشار بالا بسیار مشکل است [۱۲، ۱۳]. علاقه به سینتر فاز مایع SiC به علت اینکه به نظر می‌رسد این مواد دارای خواص مکانیکی برتری نسبت به SiC سینتر شده در حالت جامد هستند به‌طور پیوسته رشد کرده است [۱۷-۱۴]. حضور فاز مایع به انتقال ماده سرعت بخشیده و دما و زمان سینتر را کاهش می‌دهد و در نتیجه ریزساختاری دانه‌ریز و یکنواخت‌تر با عملکرد مکانیکی بهتر و به‌خصوص چقرمگی شکست بهتر حاصل می‌شود. ریزساختار نهایی به نسبت β -SiC α ، مقدار و نوع افزودنی‌ها و دما و زمان سینتر بستگی دارد [۲۱-۱۸]. سینتر فاز مایع به ترکیب مواد پایه و افزودنی‌های تشکیل فاز مایع بستگی دارد. رایج‌ترین افزودنی‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند شامل $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ و $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (SiC-AYC) است [۲۹-۲۲]. در این بین Al_2O_3 و Y_2O_3 به این علت که می‌توانند با SiO_2 موجود در سطح پودرهای SiC واکنش داده و موجب گسترش ترکیب یوتکتیک و بهبود سینترپذیری شوند بیشتر مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۳۰-۳۳]. CaO نیز به‌منظور کاهش فشار کلی بخار مایعات و کاهش بیشتر درجه حرارت سینتر افزوده شده است. این امر ممکن است کاهش بیشتر در سرعت رشد دانه و کاهش افت وزنی در حین آزمایش را در پی داشته باشد [۱۹، ۳۷-۳۴].

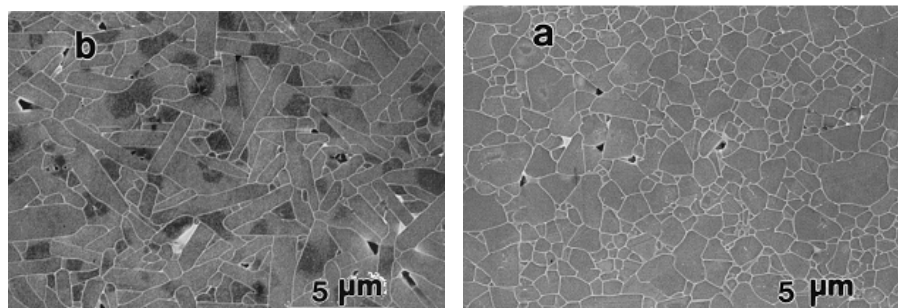
پژوهش‌های قبلی نشان داده‌اند که شکل بلوری پودر اولیه برای متراکم شدن مهم نیست و تبدیل فاز β به α متراکم شدن SiC را افزایش نمی‌دهد [۱۶، ۳۸]. با این حال ریزساختار حاصل بستگی به چینش فازی پودر اولیه دارد. پودرهای اولیه α -SiC به دانه‌بندی هم‌محور منجر می‌شود درحالی‌که دانه‌های کشیده از β -SiC یا β -SiC حاوی ذرات جوانه‌زای α -SiC به دلیل تبدیل فاز β به α در طول سینتر یا آنیل حاصل می‌شود [۶، ۲۰]. مواد با چقرمگی شکست بالا نشان‌دهنده ریزساختار با دانه‌های درشت کشیده هستند [۳۹-۴۱]. دانه‌های بزرگ کشیده سبب افزایش چقرمگی شکست در SiC به‌وسیله مکانیزم‌های پل زدن ترک یا انحراف ترک می‌شوند [۴۲-۴۵].

اخیراً، سرامیک‌های SiC ریزدانه توسعه‌یافته‌اند و به دلیل خاصیت فوق پلاستیکی [۳۵] و امکان کنترل ریزساختار توسط ذرات جوانه‌زا یا آنیل [۳۶] موردتوجه قرارگرفته‌اند. عملیات آنیل کردن با فشار تک‌محور (۲۵ MPa) تا حد زیادی موجب به تأخیر انداختن استحاله فازی از β به α -SiC شده و از رشد دانه جلوگیری کرده است [۳۷، ۴۶]. مواد آنیل شده با فشار تک‌محور منجر به استحاله فازی β به α -SiC کمتر از ۳۰٪ حجمی شده و ریزساختاری ریزدانه با دانه‌های هم‌محور را تشکیل داده‌اند؛ درحالی‌که مواد آنیل شده بدون اعمال فشار منجر به استحاله فازی β به α -SiC بیشتر از ۳۰٪ حجمی و توسعه ریزساختار با دانه‌های کشیده شده‌اند [۴۷]. با توجه به اینکه عملیات آنیل کردن روشی جدید برای کنترل استحاله فازی است؛ در این مقاله تلاش شده است تأثیر فرایند آنیل بر کامپوزیت‌های SiC-AYC موردبررسی قرار گیرد.

۲- بررسی فرایند آنیل در کامپوزیت‌های زمینه SiC

تاکنون فرایند آنیل در کامپوزیت‌های SiC به دو صورت همراه با فشار و بدون فشار و در دماهای بالاتر از دمای سینتر موردبررسی قرارگرفته است که در ادامه مهم‌ترین تحقیقاتی که پیرامون این موضوع صورت گرفته آورده شده است. ژان و همکارانش [۴۷]، آنالیز ریزساختاری β -SiC سینتر شده به‌وسیله فاز مایع را در حین آنیل با فشار تک‌محوره و بدون آن موردبررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش، پودر اولیه β -SiC (۸۷٪ وزنی) با میانگین اندازه ذرات ۹۰ نانومتر به همراه مواد افزودنی شامل ۷٪ وزنی Al_2O_3 ، ۲٪ وزنی Y_2O_3 و ۱٪ وزنی CaO استفاده شد. نمونه‌های به‌دست‌آمده تحت فرایند پرس داغ در دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت‌زمان ۴۰ دقیقه و تحت فشار ۲۵ MPa در اتمسفر آرگون قرار سینتر شد و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار ۱ MPa با فشار تک‌محوری و بدون آن، آنیل شدند. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، آنیل کردن هم‌زمان با اعمال فشار، استحاله فازی و رشد دانه را به تأخیر انداخته و نمونه‌های به‌دست‌آمده دارای دانه‌های ریز با β -SiC به‌عنوان فاز اصلی است. در مقابل، ریزساختار در مواد آنیل شده بدون اعمال فشار، دارای دانه‌های کشیده شده از نوع α -SiC است.

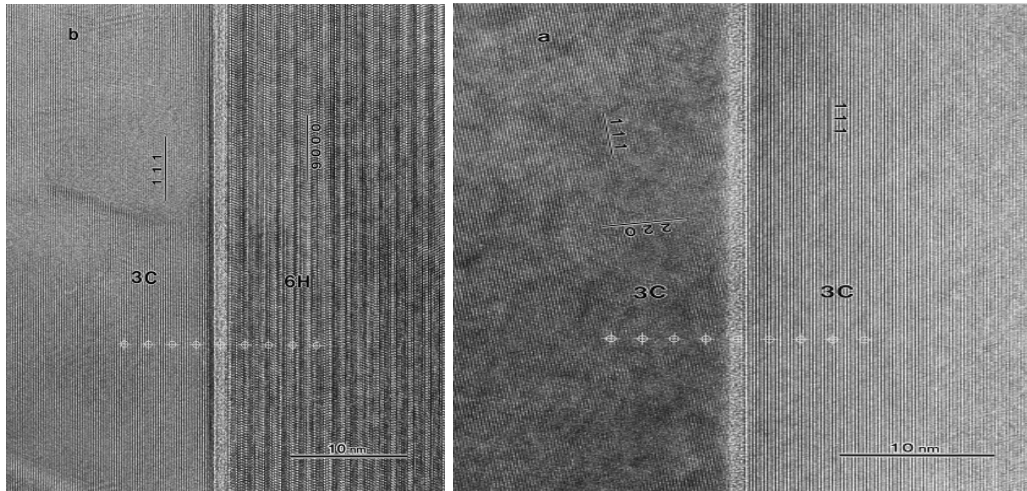
آنالیز EDS نشان‌دهنده این است که هیچ تفاوتی در میزان جدایش اتم‌های آلومینیم و اکسیژن در مرز دانه‌ها وجود ندارد، اما تفاوت قابل توجهی در جدایش اتم‌های ایتیریم در امتداد دانه‌های SiC برای هر دو ماده آنیل شده تحت فشار (SC1) و ماده آنیل شده بدون فشار (SC2) وجود دارد. طبق نظر این محققین، جدایش تشدید شده یون‌های ایتیریم در مرزهای دانه، ناشی از اعمال فشار است که می‌تواند دلیلی برای به تأخیر انداختن استحاله فاز و رشد دانه محسوب شود.



شکل ۱- تصاویر ریزساختاری نمونه‌های پولیش شده:

الف) نمونه آنیل شده تحت فشار (SC1) و ب) نمونه آنیل شده بدون فشار (SC2) [۴۷].

در شکل (۲)، یک فاز ثانویه نازک ۱ نانومتری در فصل مشترک مرزدانه برای هر دو ماده نشان داده شده است. وجود دانه‌های از نوع β/α ، یک ویژگی مشترک برای هر دو ماده است.



شکل ۲- تصاویر HREM مرزهای دانه آمورف: الف) بین دو دانه β -SiC (از جهت $\langle 110 \rangle$) در SC1 (ضخامت فاز آمورف ۱ نانومتر است) و ب) بین دانه α -6H (از جهت $\langle 1120 \rangle$) و دانه β -3C (از جهت $\langle 110 \rangle$) در SC2 (ضخامت فاز آمورف حدود ۱ نانومتر است) [۴۷].

کیم و همکارانش [۳۶] ریزساختار کامپوزیت‌های زمینه SiC شامل دانه‌های بزرگ را در حین فرایند آنیل تحت فشار مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش از پودر β -SiC ریزدانه ($0.1 \mu\text{m}$) به همراه $3/3$ درصد وزنی دانه‌های بزرگ α -SiC یا β -SiC به عنوان ماده اولیه استفاده شد و مواد افزودنی شامل مخلوط پودرهای 7% وزنی Al_2O_3 ، 2% وزنی Y_2O_3 و 1% وزنی CaO نیز به ترکیب اضافه شده‌اند. نمونه‌های به دست آمده تحت فرایند پرس داغ در دمای 1750°C درجه سانتی‌گراد، به مدت 15 دقیقه تحت فشار MPa 20 در اتمسفر آرگون سینتر شدند و در ادامه در دمای 1850°C درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های 0.5 ، 1 ، 2 و 4 ساعت، تحت فشار و در اتمسفر آرگون آنیل شدند. در جدول (۱) طراحی نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۱- طراحی نمونه‌ها [۳۶]

نمونه‌ها		آنیل کردن در دمای 1850°C (h)
نمونه‌های حاوی دانه‌های α -SiC	نمونه‌های حاوی دانه‌های β -SiC	
A0	B0	پرس گرم شده
A1	B1	0.5
A2	B2	1
A3	B3	2
A4	B4	4

نتایج نشان دهنده این است که ورود ذرات بزرگ‌تر به سیستم β -SiC، باعث تسریع رشد دانه‌های کشیده شده در حین آنیل شده و در نتیجه آن هیچ انتقال فاز $\beta \rightarrow \alpha$ محسوسی رخ نداده است. رشد دانه‌های زمینه در نمونه حاوی ذرات β -SiC، آهسته‌تر از رشد دانه‌های نمونه حاوی ذرات α -SiC بود. نمونه حاوی ذرات β -SiC، که در دمای 1850°C برای مدت زمان 4 ساعت آنیل شده بودند، ریزساختار دوگانه‌ای 4 از دانه‌های زمینه ریز و دانه‌های کشیده شده بزرگ داشته است. در مقابل نمونه حاوی ذرات α -SiC که در شرایط مشابه آنیل شده بودند دارای ریزساختاری یکنواخت و دانه‌های کشیده شده بودند. نتایج چقرمگی شکست نمونه‌ها در جدول (۲) ارائه شده است.

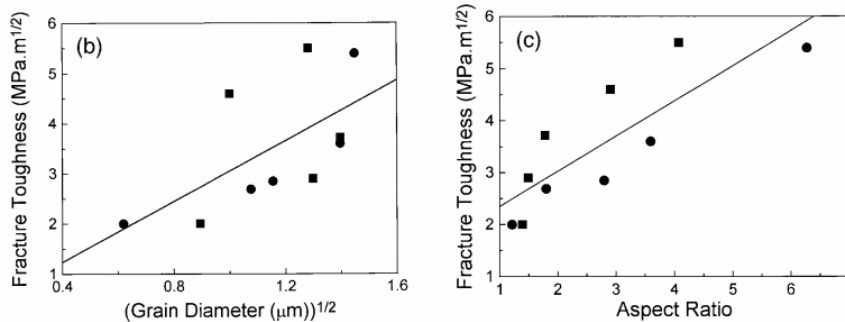
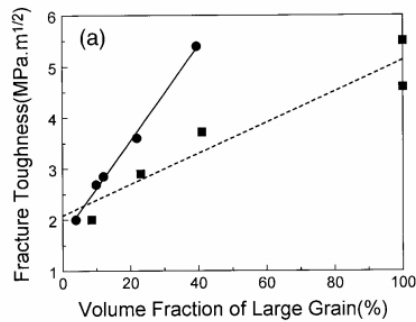
جدول ۲- پلی تایپ و چقرمگی شکست نمونه‌های پرس داغ شده و آنیل شده [۳۶].

چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})	مقدار پلی تایپ (درصد حجمی)				دانسیتته نسبی (%)	آنیل کردن در دمای 1850°C (h)	مواد
	2H	3C	4H	6H			
۲	۲	۹۲		۶	۹۸/۱	پرس داغ شده	A0
۳/۷		۸۰	۵	۱۵	۹۷/۷	۱	A2
۵/۵		۶۵	۱۰	۲۵	۹۷/۲	۴	A4
۲	۴	۹۶			۹۸/۳	پرس داغ شده	B0
۲/۹		۸۵	۱۵		۹۷/۶	۱	B2
۵/۴		۷۵	۲۰	۵	۹۷	۴	B4

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آنیل، میزان چقرمگی شکست افزایش یافته. همچنین شکل دانه‌ها از دانه‌های هم‌محور (A0, B0) به دانه‌های کشیده شده (A4, B4) تغییر کرده است. به دلیل رشد دانه‌های SiC، نسبت قطر به ابعاد دانه‌ها به‌طور متوسط افزایش یافته است. علی‌رغم ریزساختار متفاوت نمونه A4 و B4 اما میزان چقرمگی شکست نمونه A4 تقریباً مشابه با نمونه B4 است.

ریزساختار نمونه B4، شامل دانه‌های بزرگ و کشیده است، اما کسر حجمی آن‌ها در ریزساختار کم است. در مقابل، ریزساختار نمونه A4، شامل دانه‌های کوتاه‌تر و کسر حجمی آن‌ها در ریزساختار بیشتر است. طبق تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، چقرمگی شکست بیشتر در مواد آنیل شده ناشی از پل‌زنی ترک به‌وسیله دانه‌های کشیده و بزرگ است.

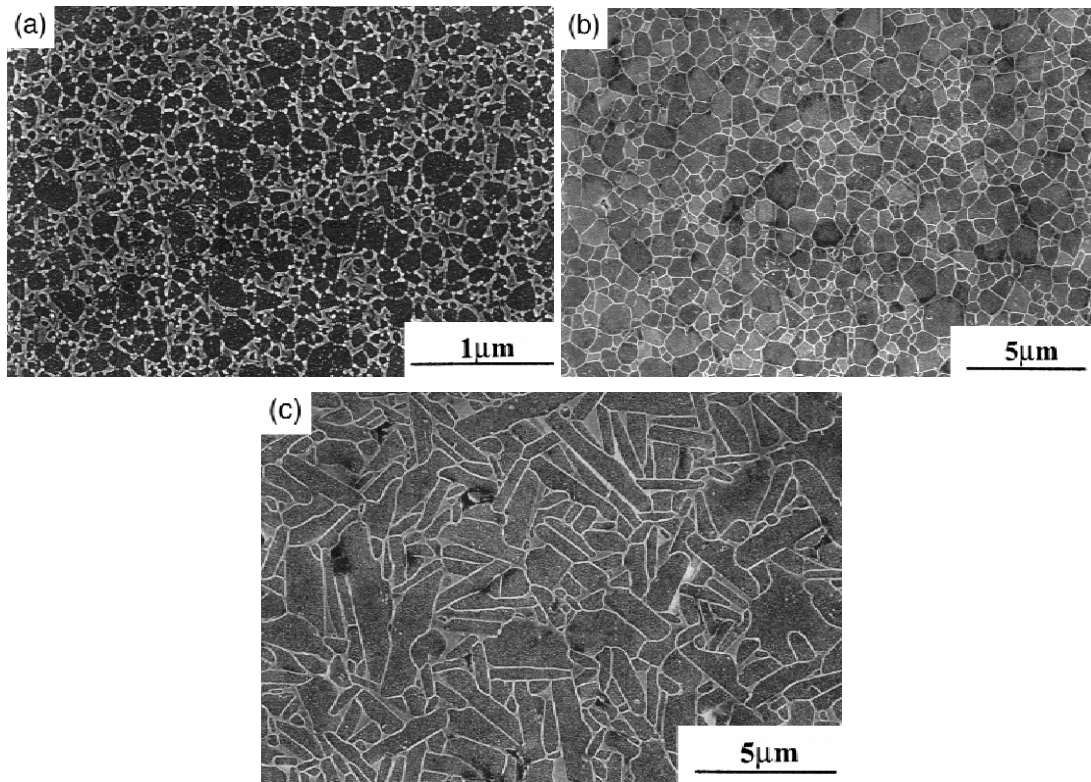
طبق پژوهش‌های صورت گرفته [۴۸]، قطر دانه‌های بزرگ و کسر حجمی فاز تقویت‌کننده بر مکانیزم چقرمگی شکست از طریق پل‌زنی ترک مؤثر است. میزان چقرمگی شکست نمونه‌ها تابعی از کسر حجمی دانه‌های بزرگ، ریشه دوم قطر دانه‌های بزرگ و همچنین نسبت ابعادی دانه‌های بزرگ است، شکل (۳) نشان می‌دهد، مکانیزم‌های پل‌زنی و انحراف ترک به‌وسیله دانه‌های کشیده، مهم‌ترین دلیل افزایش چقرمگی شکست مواد آنیل شده است [۴۹، ۵۰].



شکل ۳- رابطه بین چقرمگی شکست و (الف) کسر حجمی دانه‌های بزرگ (ب) ریشه دوم قطر دانه (ج) نسبت ابعادی دانه‌های بزرگ. مواد A (■) مواد B (●) نشان داده شده است [۳۶].

ژان و همکارانش [۵۱]، به منظور استحکام بخشی بدنه های سرامیک های SiC، به بررسی کنترل ریزساختار از طریق افزودن دانه به ترکیب اولیه و انجام فرایند تکمیلی آنیل پرداختند. در این پژوهش، سرامیک های SiC ریزدانه (کمتر از ۱ میکرون) تولید شده است. مواد اولیه شامل، پودرهای بسیار ریز β -SiC (تقریباً ۹۰ نانومتر) و مواد افزودنی شامل ۷٪ وزنی Al_2O_3 ، ۲٪ وزنی Y_2O_3 و ۱/۷۸۵٪ وزنی $CaCO_3$ بود.

مخلوط پودرها به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد، تحت فشار ۳۰ MPa در اتمسفر آرگون پرس داغ شدند و سپس در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی گراد، به مدت زمان ۴ ساعت تحت فشار و در اتمسفر آرگون آنیل شدند. ریزساختارهای سرامیک های پرس داغ شده و آنیل شده بدون دانه های α -SiC، شامل دانه های ریز، یکنواخت و هم محور بودند. در مقابل نمونه های آنیل شده و حاوی دانه α -SiC، ریزساختار یکنواخت و همسانگرد داشتند. با توجه به رشد بیش از حد فاز بتا روی دانه های آلفا، دانه های کشیده نیز در ساختار دیده شده است (شکل ۴).



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه های پولیش شده: الف) ماده پرس داغ شده، ب) ماده بی دانه آنیل شده و ج) ماده با دانه آنیل شده [۵۱].

مطابق نتایج استحکام، مدول وایبل و چقرمگی شکست سرامیک های SiC ریزدانه با افزایش اندازه دانه تا ۱ میکرون، افزایش یافته است. تغییرات نتایج حاصل در این تحقیق نشان داد، مقدار اندکی رشد دانه برای خواص مکانیکی مطلوب بوده است. استحکام خمشی، چقرمگی شکست و مدول وایبل مواد آنیل شده با دانه به ترتیب ۸۳۵ MPa و $4/3 MPa.m^{1/2}$ و ۱۴ گزارش شده است (جدول ۳).

جدول ۳- خواص مکانیکی مواد SiC ریزدانه [۵۱]

مواد	مدول ویبول	استحکام خمشی (MPa)	چقرمگی شکست ($MPa.m^{1/2}$)
پرس داغ شده	۵	569 ± 169	$1/9 \pm 0/1$
آنیل نشده	۱۱	632 ± 69	$3/5 \pm 0/4$
آنیل شده	۱۴	835 ± 72	$4/3 \pm 0/2$

کیم و همکارانش [۵۲] رفتار ترمیم ترک را در سرامیک‌های SiC سینتر شده به وسیله فاز مایع به صورت تابعی از دمای عملیات حرارتی و اندازه ترک در حین آنیل تحت فشار در مدت زمان ۴ ساعت مورد مطالعه قرار داده‌اند. مخلوط پودرهای استفاده شده در این پژوهش حاوی ۰/۸۷٪ وزنی α -SiC، ۸۶/۶۴٪ وزنی β -SiC، ۷/۰۵٪ وزنی Al_2O_3 ، ۴/۰۸٪ وزنی Y_2O_3 و ۱/۳۶٪ وزنی CaO بود. نمونه‌های در دمای ۱۸۱۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان ۱ ساعت، تحت فشار ۲۵MPa و در اتمسفر آرگون پرس گرم شده بودند. سپس در دمای ۱۹۱۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان ۴ ساعت، تحت فشار ۲۵MPa و در اتمسفر آرگون آنیل شده بودند. نتایج نشان‌دهنده این است که عملیات حرارتی در هوا توانسته به طور قابل توجهی استحکام در برابر فرورونده را افزایش دهد. در این پژوهش نشان داده شده، دمای عملیات حرارتی تأثیر زیادی بر مقدار ترمیم ترک و میزان بازیابی استحکام دارد. بیان شده است که دمای عملیات حرارتی بهینه به دمای نرم‌شدگی فاز بین‌دانه‌ای در هر ماده بستگی دارد. مطابق نتایج حاصل، بعد از عملیات حرارتی در دمای بهینه، ترک تقریباً به طور کامل ناپدید شده است. نتایج این گروه نشان داد که در سرامیک‌های SiC سینتر شده به وسیله فاز مایع با Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO، عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ به مدت ۱ ساعت در هوا موجب بهبود استحکام می‌گردد، به نحوی که استحکام به ۱۰۵۴MPa (حدود ۱۵۰ درصد مقدار استحکام بدون فرورونده) افزایش یافت. بسته شدن ترک و اتصال مجدد ترک به دلیل اکسیداسیون سطوح ترک‌دار به عنوان مکانیزم غالب ترمیم ترک در سرامیک‌های SiC سینتر شده به وسیله فاز مایع معرفی شده است. دانسیته تئوری نمونه‌های به دست آمده در این پژوهش ۹۸/۵٪ گزارش شده است.

لی و همکارانش [۵۳] رابطه بین ریزساختار و چقرمگی شکست بدنه‌های SiC را پس از فرایند آنیل تحت فشار در مدت زمان‌های ۴-۸ ساعت مورد بررسی قرار داده‌اند. خواص پودرهای اولیه SiC در جدول (۴) آورده شده است. ترکیب Al_2O_3 و Y_2O_3 به CaO این دلیل به عنوان مواد افزودنی انتخاب شده است که پتانسیل بهبود در چقرمگی شکست را در مقایسه با ترکیب Al_2O_3 - Y_2O_3 دارد. طبق جدول (۵)، پنج مخلوط پودری که هر یک از آن‌ها حاوی ۹۰٪ وزنی SiC، ۷/۵٪ وزنی Al_2O_3 ، ۳/۳٪ وزنی Y_2O_3 و ۱٪ وزنی CaO بوده است بکار گرفته شده است. نمونه‌ها در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان یک ساعت و تحت فشار ۲۵MPa در اتمسفر آرگون پرس داغ شده‌اند. در ادامه نمونه‌های پرس داغ شده در محدوده دمایی ۱۸۵۰ تا ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۴-۸ ساعت، تحت فشار و در اتمسفر آرگون به منظور بهبود رشد دانه آنیل شده‌اند.

جدول ۴- خواص پودرهای SiC اولیه [۵۳]

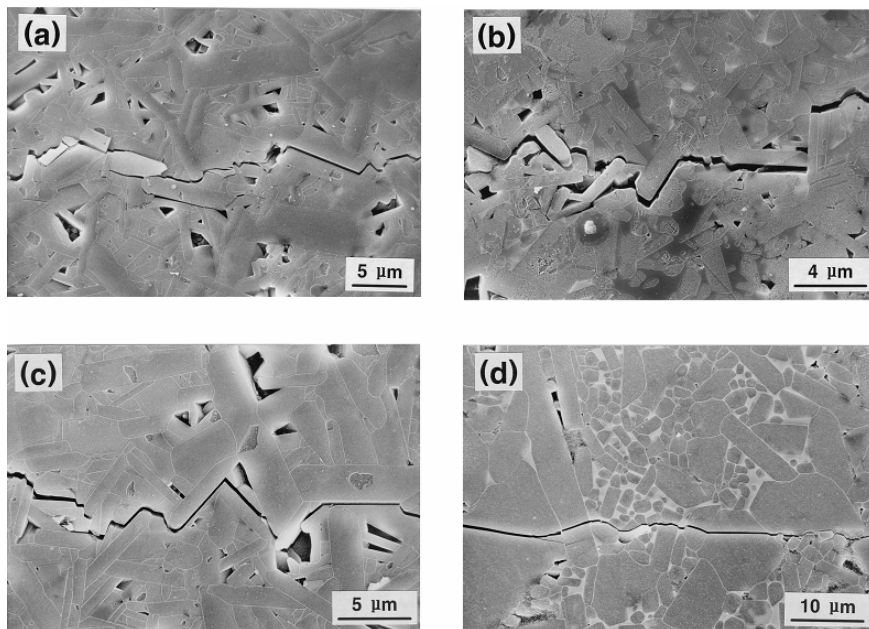
مشخصات	نوع پودر			
	β -SiC (ریزدانه)	α -SiC (A-1)	α -SiC (FCP-15c)	α -SiC (UF-10)
میانگین اندازه ذره (μm)	۰/۳۲	۰/۴۵	۰/۵۰	۰/۷۰
ناحیه سطح ویژه (m^2/g)	۲۰	۱۸	۱۵	۱۰
فاز بلوری	β	α	A	A
اکسیژن (wt.%)	۰/۲۲	۰/۳۷	۰/۴۰	<۰/۷۰
کربن آزاد (wt.%)	۰/۸۷	۱/۰۸	۰/۲۰	<۰/۶۰
تولیدکننده	Ibinden Co, Gifu, Japan	Showa Denko, Tokyo, Japan	Norton AS, Lillesland, Norway	Lonza-Werke, Waldshut-Tiengen, Germany
طراحی	β -SiC	SD	NT	LZ

نحوه رشد ترک‌های ایجاد شده به وسیله فرورونده و یکرز، برای بررسی مکانیزم افزایش چقرمگی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شواهد نشان‌دهنده رخ دادن مکانیزم‌های انحراف ترک، پل زدن الاستیک و پل‌های دانه سایشی یا اصطکاکی است که در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. نتایج نشان داده است که مکانیزم‌های بهبود چقرمگی بسته به مورفولوژی دانه‌ها تغییر کرده است. کلیب

گزارش کرده است که مکانیزم غالب افزایش چقرمگی در SiC با YAG به عنوان فاز ثانویه، رخ دادن ریزترکها است [۵۴]. بنابراین مکانیزم ایجاد ریزترکها در این سرامیکها غیرمحمتمل نیست. هرچند که پذیرفته شده است که پل زدن ترک و انحراف ترک غالبترین مکانیزمهای افزایش چقرمگی در این سرامیکها است.

جدول ۵- ترکیب، شرایط آنیل، خواص ریزساختاری و چقرمگی شکست نمونهها [۵۳]

چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})	مقدار دانه اصلی (vol.%) (1>2μm)			میانگین نسبت وجهی	میانگین ضخامت دانه (μm)	شرایط آنیل کردن (°C/h)	ترکیب SiC (wt.%)				نمونه	
	∑ دانه اصلی (VT)	1<t<3 um (VKG1)	Ar>4, T<3 um (VKG1)				LZ	NT	SD	β-SiC		
۷/۱	۵۱/۳	۳۷/۷	۱۷/۲	۲/۸۲	۰/۹۱	۱۹۰۰/۴					۱	
۸/۴	۶۶/۲	۶۰/۹	۹/۶	۲/۶۱	۱/۲۵	۱۹۵۰/۴					۹۰	۲
۶/۲	۴۶/۹	۳۳	۱۴	۲/۸۰	۰/۸۲	۱۸۵۰/۴			۱		۸۹	۳
۷	۶۰/۲	۴۵/۶	۲۰/۱	۲/۹۷	۱/۰۴	۱۹۰۰/۴			۱		۸۹	۴
۸/۷	۶۸/۴	۴۶/۹	۳۳/۸	۳/۳۶	۱/۰۲	۱۹۵۰/۴			۱		۸۹	۵
۶/۶	۵۸/۱	۵۱/۳	۷/۴	۲/۵۷	۱/۱۳	۱۹۰۰/۴			۵		۸۵	۶
۶/۸	۶۰/۹	۵۹/۷	۲/۷	۱/۹۵	۱/۶۴	۱۹۰۰/۴			۵		۸۵	۷
۷/۲	۵۱/۴	۵۰/۸	۱۲/۵	۲/۴۸	۲/۸۱	۱۹۵۰/۴			۵		۸۵	۸
۵/۴	۳۶/۳	۳۵/۸	۳/۱	۱/۹۸	۳/۸۴	۱۹۵۰/۸			۵		۸۵	۹

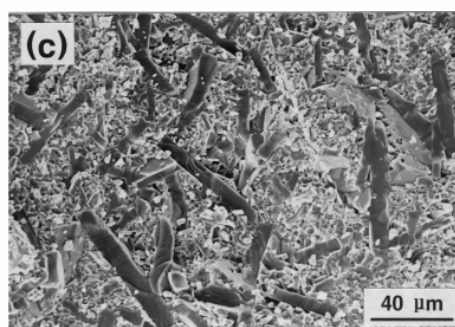
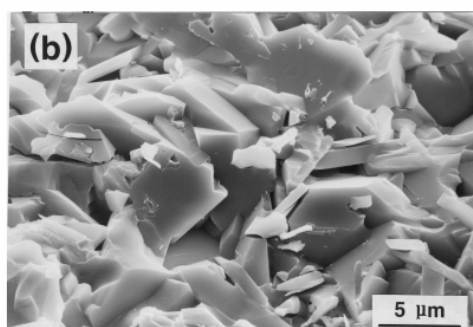
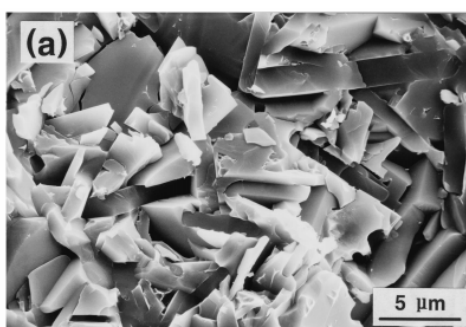


شکل ۵- تصاویر SEM نحوه رشد ترک در نمونههای آنیل شده: الف) نمونه ۲، ب) نمونه ۳، ج) نمونه ۵ و د) نمونه ۹ [۵۳].

طبق مشاهدات میکروسکوپی صورت گرفته شده در این تحقیق (شکل ۵)، مشخص شده است که در نمونههای دارای دانههای α-SiC کشیده شده (طولیل شده) با نسبت ابعادی بزرگتر از ۴، طول بزرگتر از ۲ میکرون و ضخامت دانه (t) کمتر از ۳ میکرون، مکانیزم غالب بهبود چقرمه، انحراف ترک است و در نمونههای دارای دانههای با ضخامت ۱<t<۳ میکرون و طول بزرگتر از ۲

میکرون، مکانیزم غالب، پل زنی ترک است. در این پژوهش، مقادیر چقرمگی از $5/4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ تا $8/7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ متغیر بوده که دلیل این موضوع به ویژگی‌های ریزساختاری و از جمله ضخامت دانه، نسبت ابعادی و حجم کل کسر دانه‌ها گزارش شده است. گزارش شده است که تفاوت در چقرمگی شکست، عمدتاً به مقدار دانه‌های شرکت کننده در فرایند چقرمگی شکست نسبت داده شده است.

در شکل (۶) سطح شکست نمونه‌های ۲، ۵ و ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیرون کشیده شدن دانه‌های SiC مشاهده نمی‌شود (شکل ۵ را ببینید). سطح شکست مشاهده شده در شکل ۶ (b) نشان دهنده افزایش سهم انحراف ترک است. سطح شکست ناهموار و شکست میان دانه‌ای برخی دانه‌ها از خصوصیات نمونه‌هایی گزارش شده است که حاوی دانه‌هایی بودند که در مکانیزم پل زنی ترک مشارکت دارند (شکل ۶ (a)). از سوی دیگر، سطح شکست نمونه ۹ (شکل ۶ (c)) که شامل دانه‌های درشت کشیده شده هستند از نوع میان دانه‌ای است، که در شکل ۵ (d) مشاهده می‌شود.



شکل ۶- تصاویر سطح مقطع شکست نمونه‌های آنیل شده: (الف) نمونه ۲، (ب) نمونه ۵، (ج) نمونه ۹ [۵۳].

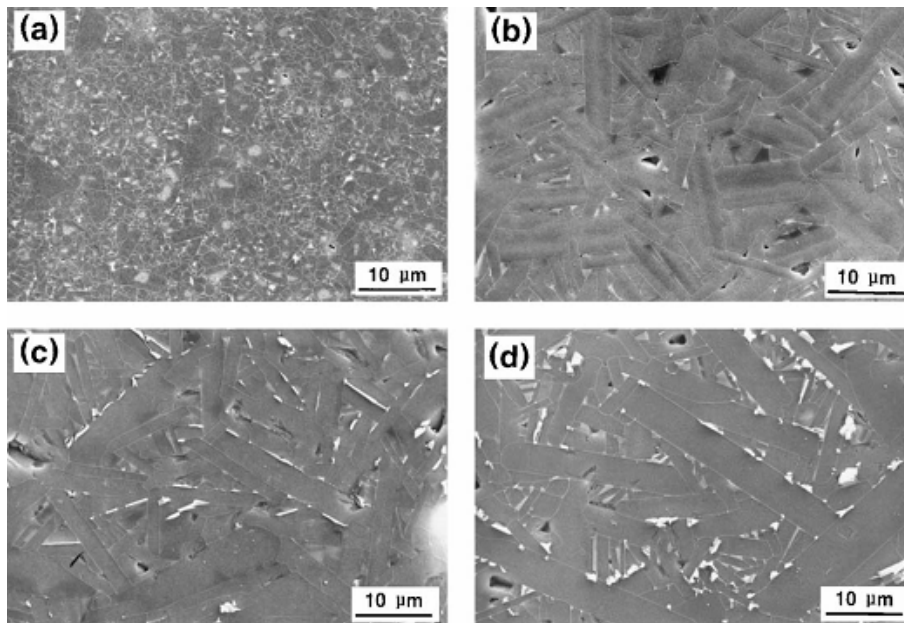
کیم و همکارانش [۵۵] ریزساختار SiC سینتر شده در حالت مذاب را بعد از فرایند آنیل تحت فشار تک‌محوره در مدت‌زمان‌های ۱، ۳، ۴ و ۸ ساعت، مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققین از پودرهای β -SiC حاوی ۱/۱ درصد وزنی ذرات α -SiC استفاده کرده‌اند. در این تحقیق نمونه‌ها در دمای 1800°C پرس داغ شده و سپس در دمای 2000°C تحت فشار تک‌محوری ۲۵ MPa به‌منظور افزایش رشد دانه‌ها آنیل شده‌اند. مواد افزودنی نیز شامل $5/7$ درصد وزنی Al_2O_3 ، $3/3$ درصد وزنی Y_2O_3 و ۱ درصد وزنی CaO بوده است. شرایط عملیات آنیل، دانسیته نسبی و خواص ریزساختاری نمونه‌های آنیل شده در جدول (۶) آورده شده است.

نتایج به‌دست آمده توسط محققین نشان داده است که هنگامی که نمونه‌های پرس گرم شده SiC به‌وسیله سینتر فاز مایع، بدون فشار آنیل می‌شوند، معمولاً دانسیته نسبی به مقدار کمی کاهش می‌یابد [۶، ۲۰]. مقایسه بین نمونه‌های حاصل از پژوهش کیم و همکارانش و سایر محققان [۲۰، ۴۶] نشان دهنده این است که نمونه‌های آنیل شده با فشار (دانسیته نسبی بیشتر از ۹۸ درصد) نسبت به نمونه‌های آنیل شده بدون فشار (دانسیته نسبی حدود ۹۷ درصد)، دانسیته نسبی بالاتری دارند. بنابراین به نظر می‌رسد که فشار آنیل منجر به جلوگیری از کاهش دانسیته در حین فرایند آنیل می‌شود [۵۵]. همه نمونه‌های پرس گرم و سپس آنیل شده، دانسیته نسبی بالاتر از ۹۸ درصد گزارش شده است و اشاره شده که پس از آنیل به مدت ۱ ساعت در دمای 2000°C درجه، همه فازهای β -SiC به α -SiC تغییر یافته است [۵۵].

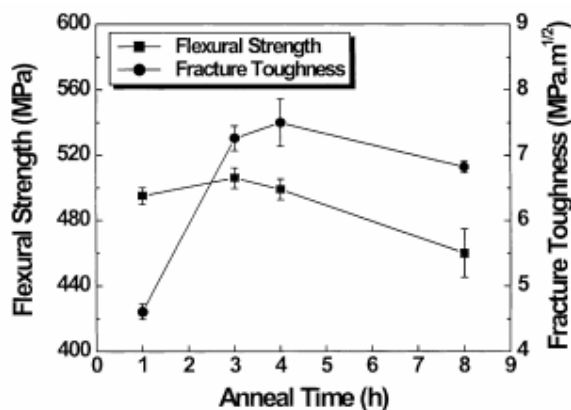
جدول ۶- شرایط آنیل، دانسیته نسبی و خواص ریزساختاری نمونه‌های آنیل شده [۵۵]

پارامترهای ریزساختار						دانسیته نسبی	شرایط آنیل کردن	نمونه
دانه‌های زمینه		دانه‌های بزرگ		دانه‌های اصلی (درصد حجمی)				
ضخامت (um)	نسبت وجهی	ضخامت (um)	نسبت وجهی	دانه‌های زمینه	دانه‌های بزرگ			
۰/۹۹	۲/۰۷	۳/۳۷	۱/۴۶	۴۰/۷	۰	۹۸	2000°C /1h/25 MPa	۱ ساعت آنیل شده
۲/۰۷	۳/۱۱	۵/۴۳	۲/۸۲	۵۸/۵	۰	۹۸/۲	2000°C /3h/25 MPa	۳ ساعت آنیل شده
۲/۱۹	۳/۱۵	۵/۶۰	۳/۳۶	۶۲/۳	۰	۹۸/۳	2000°C/4h/25 MPa	۴ ساعت آنیل شده
۲/۶۳	۳/۱۶	۸/۶۶	۳/۱۵	۵۰/۱	۰	۹۸/۱	2000°C/8h/25 MPa	۸ ساعت آنیل شده

ریزساختار نمونه‌های پرس گرم شده و آنیل شده در زمان‌های مختلف، در شکل (۷) نشان داده شده است. ریزساختار نمونه‌های آنیل شده به مدت ۱ ساعت شامل دانه‌های ریز و هم‌محور و دانه‌های نسبتاً بزرگ و کشیده SiC است که به سبب رشد غیرعادی حاصل شده‌اند. در مقابل نمونه‌های آنیل شده تحت فشار در زمان‌های ۳، ۴ و ۸ ساعت شامل دانه‌های کوچک و بزرگ کشیده شده‌اند [۵۵].



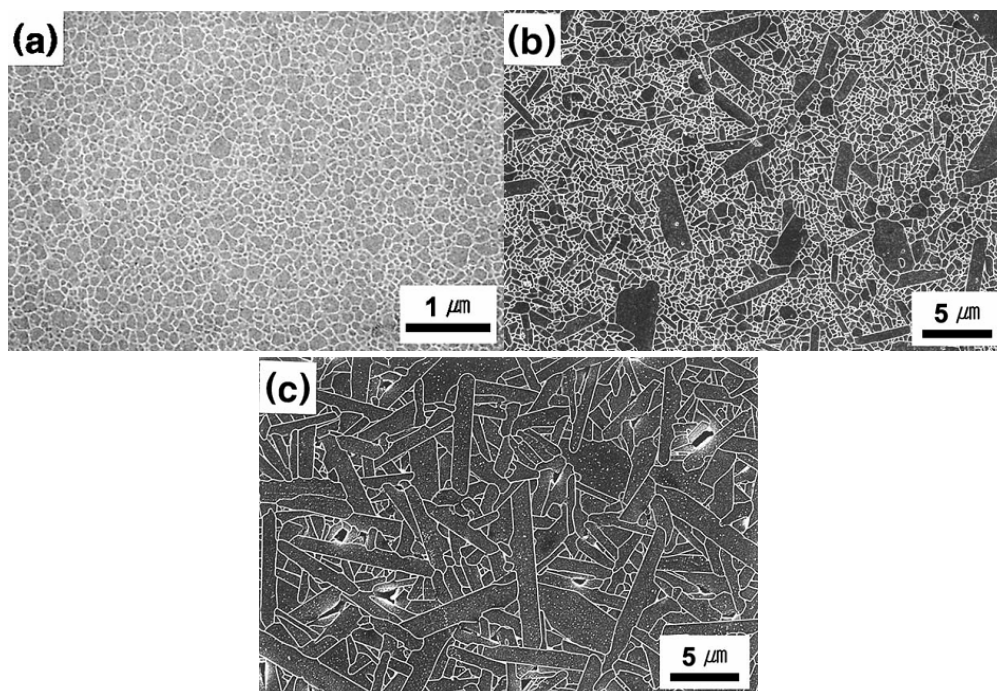
شکل ۷- ریزساختارهای نمونه‌های آنیل شده در مدت‌زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت، ب) ۳ ساعت، ج) ۴ ساعت و د) ۸ ساعت [۵۵]. توزیع دوگانه ضخامت دانه در نمونه‌های آنیل شده تحت فشار، به علت رشد غیرطبیعی در برخی از دانه‌ها رخ داده است. طبق نتایج به دست آمده، ریزساختار چقرمه شده به صورت درجا، بعد از ۳ ساعت آنیل توسعه یافته است. همچنین ضخامت دانه و نسبت ابعادی دانه‌های بزرگ با افزایش زمان آنیل افزایش یافته، اما رشد دانه عمدتاً از افزایش ضخامت بعد از ۳ ساعت آنیل ناشی شده، که علت آن برخورد دانه‌های بزرگ به یکدیگر است. استحکام خمشی و چقرمگی شکست نمونه‌های SiC سینتر شده و آنیل شده تحت فشار بر حسب زمان‌های مختلف فرایند آنیل در شکل (۸) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین استحکام خمشی و چقرمگی شکست در نمونه‌های آنیل شده در ۴ ساعت و به ترتیب حدود ۵۰۰ MPa و $۷/۵ \text{ MPa.m}^{1/2}$ حاصل شده است.



شکل ۸- استحکام خمشی و چقرمگی شکست نمونه‌های SiC سینتر شده و آنیل شده تحت فشار برحسب زمان‌های مختلف فرایند آنیل [۵۵].

لی و همکارانش [۵۶]، پایداری ریزساختاری سرامیک‌های SiC ریزدانه را در حین آنیل تحت فشار و در مدت‌زمان‌های ۶ و ۱۲ ساعت مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش، سرامیک‌های SiC ریزدانه با اندازه دانه میانگین حدود ۱۴۰nm یا ریزتر، به وسیله پرس داغ در دمای پایین با استفاده از پودرهای SiC- β بسیار ریز و افزودنی‌های Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO (AYC) تهیه شده‌اند. مواد افزودنی شامل ۷٪ Al_2O_3 ، ۲٪ Y_2O_3 و ۱٪ CaO بوده است. نمونه‌ها در دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان ۳۰ دقیقه، تحت فشار ۲۰MPa در اتمسفر آرگون سینتر شده‌اند و سپس در دمای ۱۸۵۰ به مدت ۶ و ۱۲ ساعت، تحت فشار و در اتمسفر آرگون آنیل شده‌اند.

ریزساختار نمونه‌های پرس داغ شده و آنیل شده در مدت‌زمان‌های مختلف در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۶ ساعت آنیل، رشد غیرعادی در تعداد کمی از دانه‌ها رخ داده است. ریزساختار نمونه آنیل شده به مدت ۶ ساعت شامل دانه‌های صفحه‌ای شکل و دانه‌های هم‌محور است و بعد از ۱۲ ساعت آنیل رشد قابل توجهی در دانه‌های صفحه‌ای شکل رخ داده است. این محققان گزارش کرده‌اند که استحاله فازی $\beta \rightarrow \alpha$ از SiC در SiC-AYC مسئول تسریع رشد غیرمعمول دانه‌ها و تبدیل آن‌ها به دانه‌های صفحه‌ای شکل بوده است.



شکل ۹- ریزساختار نمونه‌های پرس داغ شده و آنیل شده در مدت‌زمان‌های مختلف: الف) نمونه پرس داغ شده، ب) نمونه ۶ ساعت آنیل شده و ج) نمونه ۱۲ ساعت آنیل شده [۵۶].

۳- نتیجه گیری

کاربرد سیلیسیم به دلیل کاربردهای ویژه‌اش در ابزارهای برش و کاربردهای دمابالا و داشتن خواص مطلوب، مورد توجه محققین قرار گرفته است. چقرمگی شکست پایین، وجود باندهای کوالانت و ضریب نفوذ در خود پایین این سرامیک، دستیابی به بدنه‌ای با دانسیته بالا و چقرمگی مناسب را به چالش می‌کشد. محققان نشان داده‌اند که استفاده از افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 موجب بهبود خواص مکانیکی و بهبود ریزساختار می‌گردد. مطابق بررسی‌ها، افزودنی دیگری که در کنار Al_2O_3 و Y_2O_3 می‌تواند این نقاط ضعف را برطرف کند CaO است. افزودن CaO موجب کاهش فشار بخار فاز مذاب می‌شود که نتیجه آن کاهش دمای سینتر، تسریع تشکیل فاز مذاب و بهبود سینتریذیری است. این فاز با جلوگیری از رشد دانه‌ها موجب کاهش اندازه آن‌ها خواهد شد. از سوی دیگر افزودنی اکسیدی فرایند نفوذ را تسهیل می‌بخشد و با تشکیل یک فاز مذاب سینتر پذیری را بهبود می‌دهد. در حین عملکرد، وجود فازهای بین فلزی YAG و CaY_2O_4 موجب فعال شدن مکانیزهای انحراف ترک، پل زدن ترک، استحاله فازی، استحکام دهی مرزهای دانه و تغییر مد شکست می‌گردد، که در نهایت خواص مکانیکی کامپوزیت بهبود می‌یابد. بررسی‌ها نشان داد عملیات آنیل بعد از سینتر نقش مهمی در استحاله $\beta \rightarrow \alpha$ دارد. بنابراین گزارش‌ها، آنیل کردن همراه با فشار، در تأخیر استحاله و جلوگیری از رشد دانه‌ها مؤثر است، مشاهده شد که در این شرایط ریزساختار شامل دانه‌های ریز و $\beta-SiC$ به‌عنوان فاز اصلی بود. در مقابل ریزساختار نمونه‌های آنیل شده بدون اعمال فشار شامل دانه‌های کشیده شده $\alpha-SiC$ بود. بررسی‌ها نشان داد، افزایش زمان آنیل عموماً چقرمگی شکست نمونه‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین مورفولوژی دانه‌ها از دانه‌های هم‌محور به دانه‌های کشیده سوق پیدا می‌کند. البته لازم به ذکر است، آنیل طولانی مدت می‌تواند موجب افت مجدد چقرمگی شکست شود. به نظر می‌رسد که تشکیل تخلخل در ساختار در نتیجه آنیل بیش از حد و رخ دادن شکست بین‌دانه‌ای مهم‌ترین دلایل کاهش خواص مکانیکی است.

مراجع

- [1] J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering, *Materials & Design*, vol. 65, pp.12-16, 2015.
- [2] G. Magnani, A. Brentari, E. Buresi, G. Raiteri, Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method, *Ceramics International*, vol. 40, pp.1759-1763, 214.
- [3] S. Ribeiro, L. Gênova, G. Ribeiro, M. Oliveira, A. Bressiani, Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics, *Ceramics International*, vol.42, pp.17398-1744, 2016.
- [4] M. Lodhe, N. Chawake, D. Yadav, M. Balasubramanian, On correlation between $\beta \rightarrow \alpha$ transformation and densification mechanisms in SiC during spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, vol. 115, pp. 137-140, 2016.
- [5] N. L. Hecht, D. E. Mccullum, G. A. Graves, Investigation of selected silicon nitride and silicon carbide ceramics, 12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 2 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 9, Issue 9/10: Wiley Online Library; pp. 1313-32, 2008.
- [6] N. P. Padture, In Situ - Toughened Silicon Carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 519-523, 1994.
- [7] O. Lopez, A. Ortiz, F. Guiberteau, N. Padture, Microstructural design of slidingwear sliding wear-resistant liquid-phase-sintered SiC: an overview, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3351-3357.
- [8] M. Janney, Mechanical properties and oxidation behavior of a hot pressed SiC-15 vol% TiB2 composite, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 322-324.
- [9] H. Chin, K. Cheong, A. Ismail, A Review on Die Attach Materials for SiC-Based High- Temperature Power Devices, (2010).
- [10] A. Noviyanto, D. H. Yoon, Rare-earth oxide additives for the sintering of silicon carbide, *Diamond and Related Materials*, vol. 38, pp. 124-130, 2013.
- [11] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, H.R. Baharvandi, A. Dashti, Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB2 composites, *Int. J. Refract. Met. H* 70 (2018) 19-31
- [12] G. Magnani, G. Beltrami, G. I. Minocari, L. pilotti, Pressureless sintering and properties of α SiC-B4C composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 633-638.
- [13] S. Ribeiro, G. C. Ribeiro, M. rego de oliveira, Properties of SiC Ceramics Sintered via Liquid Phase Using $Al_2O_3 + Y_2O_3$, $Al_2O_3 + Yb_2O_3$ and $Al_2O_3 + Dy_2O_3$ as Additives: a Comparative Study, *Mater. Res.* 18 (2015) 525-529.
- [14] P. Tatarko, S. Lojanová, J. Dusza, P. Šajgalík, Influence of various rare-earth oxide additives on microstructure and mechanical properties of silicon nitride based nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 4771-4780, 2010.

- [15] H. Liang, X. Yao, J. Zhang, X. Liu, Z. Huang, The effect of rare earth oxides on the pressureless liquid phase sintering of α -SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 2865-2874, 2014.
- [16] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, A. A. Shahraki, S. Esmaeeli, Investigation of the effect of Al₂O₃-Y₂O₃-CaO (AYC) additives on sinterability, microstructure and mechanical properties of SiC matrix composites: A review, *Int. J. Refract. Met. H* 78 (2018) 9-26.
- [17] K. Suzuki, M. sasaki, Effects of sintering atmosphere on grain morphology of liquid-phase-sintered SiC with Al₂O₃ additions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1611-1618
- [18] R. Neher, M. Herrmann, K. Brandt, K. Jaenicke-Roessler, Z. Pan, O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, Liquid phase formation in the system SiC, Al₂O₃, Y₂O₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 175-181.
- [19] H. Gu, T. Nagano, G. D. Zhan, M. Mitomo, F. Wakai, Dynamic Evolution of Grain - Boundary Films in Liquid - Phase - Sintered Ultrafine Silicon Carbide Material, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1753-176, 2003.
- [20] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J. G. Lee, Effect of initial α - phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 3136-314, 1998.
- [21] J. Ihle, M. Herrmann, J. Adler, Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Al₂O₃-Y₂O₃ and SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1005-1013.
- [22] Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou, Y. G. Liu, A new sintering additive for silicon carbide ceramic, *Ceram. Int.* 29 (2003) 13-17.
- [23] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, N. Ehsani, H. R. Baharvandi, A. Dashti, The effect of TiO₂ additive on sinterability and properties of SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ composite system, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16535-16542.
- [24] W. Guo, Z. Jin, T. Xu, W. Wu, Low - temperature pressureless sintering of SiC ceramics with Al₂O₃-Y₂O₃-La₂O₃ Addition, *Key Eng. Mater.* 226 (2002) 725-728.
- [25] K. S. Cho, Y. W. Kim, H. J. Choi, J. G. Lee, In situ-toughened silicon carbide- titanium carbide composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1711-1713.
- [26] K. S. Cho, Y. W. kim, H. J. Choi, J. G. Lee, SiC-TiC and SiC-TiB₂ composites densified by liquid-phase sintering, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 6223-6228.
- [27] Y. Hui, Z. Lingjie, G. Xingzhong, Z. Xiaoyi, F. Xiaojian, Pressureless sintering of silicon carbide ceramics containing zirconium diboride, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2031-2035.
- [28] Z. N. Wing, TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties, *J. Eur. Ceram.Soc.* 37 (2017) 1373-1378.
- [29] N. P. Padture, B. R. Lawn, Toughness properties of a silicon carbide with an in situ induced heterogeneous grain structure, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 2518-2522, 1994.
- [30] D. Ahmoye, V. D. Krstic, Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ to TiC, *J. Mater, Sci.* 50 (2015) 2806-2812.
- [31] M. Mulla, V. Krstic, Mechanical properties of β -SiC pressureless sintered with Al₂O₃ additions, *Acta metallurgica et materialia*, vol. 42, pp. 303-308, 1994.
- [32] D. Ahmoye, D. Dusan, V. D. Krstic, Mechanical Properties of Reaction Sintered SiC-TiC Composite, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14401-14407.
- [33] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro, Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2895-2903.
- [34] Z. He, R. Tu, H. Katsui, T. Goto, Synthesis of SiC/SiO₂ core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2605-2610.
- [35] M. Mitomo, Y. W. Kim, H. Hirotsuru, Fabrication of silicon carbide nanoceramics, *Journal of materials research*, vol. 11, pp. 161-1604, 1996.
- [36] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Hirotsuru, Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 99-105, 1997.
- [37] G. D. Zhan, R. J. Xie, M. Mitomo, Y. W. Kim, Effect of β -to- α Phase Transformation on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 945-95, 2001.
- [38] D. Foster, D. P. Thompson, The use of MgO as a densification aid for α -SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2823-2831.
- [39] H. Liang, X. Yao, H. Zhang, X. liu, Z. Huang, In situ toughening of pressureless liquid phase sintered α -SiC by using TiO₂, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10699-10704.
- [40] H. Liang, X. Yao, H. Zhang, X. Liu, Z. Huang, The Effect of TiC on the Liquid Phase Sintering of SiC Ceramics with Al₂O₃ and Y₂O₃ Additives, *Key Eng. Mater.* 603 (2014) 197-201.
- [41] D. Bucevac, S. Boskovic, B. Matovic, V. Krstic, Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB₂ particles, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2181-2188.
- [42] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, N. Ehsani, H. R. Baharvandi, A. Dashti, The effect of TiO₂ additive on sinterability and properties of SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ composite system, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16535-16542
- [43] D. Bucevac, B. Matovic, S. Boskovic, S. Zec, V. Krstic, Pressureless sintering of internally synthesized SiC-TiB₂ composites with improved fracture strength, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 990-996
- [44] Y.W. Kim, K.Y. Lim, W.S. Seo, Microstructure and thermal conductivity of silicon carbide with yttria and scandia, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 923-928.
- [45] G.D. Zhan, M. Mitomo, R.J. Xie, A.K. Mukherjee, Thermal and electrical properties in plasma-activation-sintered silicon carbide with rare-earth-oxide additives, *J. Am.Ceram. Soc.* 84 (2001) 2448-2450.
- [46] G. D. Zhan, M. Mitomo, H. Tanaka, Y. W. Kim, Effect of annealing conditions on microstructural

- development and phase transformation in silicon carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 1369-1374, 2000.
- [47] G. D. Zhan, Y. Ikuhara, M. Mitomo, R. J. Xie, T. Sakuma, A. K. Mukherjee, Microstructural Analysis of Liquid - Phase - Sintered β - Silicon Carbide, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 43-436, 2002.
- [48] P. F. Becher, Microstructural Design of Toughened Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 255-269, 1991.
- [49] R. W. Rice, S. W. Freiman, P. F. Becher, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experimental, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, pp. 345-350, 1981.
- [50] R. W. Rice, S. W. Freiman, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, pp. 350-354, 1981.
- [51] G. D. Zhan, M. Mitomo, Y. W. Kim, Microstructural control for strengthening of silicon carbide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 2924-2926, 1999.
- [52] Y. W. Kim, K. Ando, M. C. Chu, Crack - Healing Behavior of Liquid - Phase - Sintered Silicon Carbide Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 465-470, 2003.
- [53] S.G. Lee, Y.W. Kim, M. Mitomo, Relationship between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 1347-1353, 2001.
- [54] H.J. Kleebe, SiC and Si₃N₄ Materials with Improved Fracture Resistance *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 10, pp. 151-159, 1992.
- [55] Y.W. Kim, S.G. Lee, M. Mitomo, Microstructural development of liquid-phase-sintered silicon carbide during annealing with uniaxial pressure, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1031-1037, 2002.
- [56] Y.I. Lee, Y.W. Kim, M. Mitomo, Microstructure stability of fine-grained silicon carbide ceramics during annealing, *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 3613-3617, 2000.